

ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER

Patent Number: JP11295921

Publication

date: 1999-10-29

Inventor(s): KUROSE KATSUNOBU; YASUNO MASAHIRO;
TSUTSUI CHIKARA; NAKAMURA MINORU; FUKUDA
HIROYUKI

Applicant(s): MINOLTA CO LTD

Requested

Patent: ☐ JP11295921

Application

Number: JP19980104778 19980415

Priority Number
(s):

IPC

Classification: G03G9/08

EC

Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve image quality and durability and to maintain stability while preventing side effects such as deterioration in the cleaning property and voids.

SOLUTION: This toner is an irregular toner containing at least a coloring agent and a binder resin, and it contains at least a silica described below as an external additive by 0.3 to 3.0 wt.% to the toner mother particles. The silica has 15 to 30 nm average primary particle diameter (peak value), and the proportion of particles in number having <15 nm diameter (A), 15 to 30 nm diameter (B) and >30 nm diameter (C) satisfy $B/A > 4$ and $B/C > 4$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-295921

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 7 5

3 7 1

3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平10-104778

(22) 出願日

平成10年(1998)4月15日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 黒瀬 克宣

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 安野 政裕

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 画像品質および耐久性の向上と安定性を維持しつつ、クリーニング性の悪化、中抜け等の副作用を無くすること。

【解決手段】 少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有した不定形トナーであって、少なくとも外添剤として平均1次粒子径(ピーク値)が15~30nmの範囲にあり、かつ15nm未満(A)と15~30nm(B)と30nmより大(C)の個数比が $B/A > 4$ かつ $B/C > 4$ であるシリカをトナー母粒子に対して0.3~3.0wt%含有することを特徴とするトナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有した不定形トナーであって、少なくとも外添剤として平均1次粒子径(ピーク値)が15～30nmの範囲にあり、かつ15nm未満(A)と15～30nm(B)と30nmより大(C)の個数比が $B/A > 4$ かつ $B/C > 4$ であるシリカをトナー母粒子に対して0.3～3.0wt%含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記シリカが少なくともシランカップリング剤もしくはシリコンオイル、シリコンワニスから選ばれる表面処理剤により処理されており、かつブローオフ帯電量がマイナス性であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記トナーが混練-粉碎法で得られたことを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のトナー。

【請求項4】 前記シリカ以外に、さらに平均1次粒子径が5～15nmのシリカを含有する請求項1または3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 前記シリカ以外に、少なくとも酸化チタンもしくはチタン酸化合物を含有する請求項1～4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 フルカラープロセスに用いる請求項1～5のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる静電潜像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、オフィス、一般ユーザーのニーズに対応して複写機、プリンター等の小型化、高速化、低価格化や低消費エネルギー化が進んでおり、さらにインクジェットプリンタの高画質化に伴い、電子写真プロセスにおいても高画質がより要求されてきている。また、モノクロ、カラー共にトナーとしては不定形タイプに分類されるものが主流であり、例えば粉碎型トナーが一般的に用いられている。

【0003】 上記の要求に対して、低温定着のために低粘度タイプのトナーを用いて、高速化、高耐久性に対応しつつ、かつ画質品位を保持、向上する必要がある。それに伴い、トナーの外添剤に求められる機能が重要視されてきている。

【0004】 一般的な小粒径タイプの無機微粒子(平均1次粒子径: 5～15nm程度)であるシリカなどはトナーに均一に付着しやすく流動性を高めることで、凝集性を小さくし、転写性、現像性を向上させ、また荷電性を調整する目的で用いられてきた。しかしながら、これらはトナー表面での付着状態の変化が大きいため耐久安定性に乏しく、添加量を増やすと荷電性(チャージアップや環境依存性)、クリーニング性、かさ変化率(トナーの流

動状態と静置状態の差)、キャリアスペント(2成分)を促進させるなどの弊害をもたらすので実用的にはオペレーティングウィンドウが狭い。

【0005】 これらに対して、スパーサー効果を有すると考えられる大粒径タイプの無機微粒子(平均1次粒子径: 30～60nm程度)で、プロードな分布を有するシリカなどが提案されており、上記の改善のために、耐久性劣化の補助などに用いられる場合がある。また、転写性も向上するという報告もある。しかしながら、これらは分布が非常にプロードなため、トナーの小粒径部分ほど均一性(無機微粒子の均一付着)を保つのが困難であり、品質のバラツキが発生しやすく、また特にトナーから遊離、離脱しやすい無機微粒子の粗粒子成分が種々の問題を引き起こす原因となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、一般的な粉碎法で得られるトナーにおいて、特定の粒径かつそのシャープな分布を有する無機微粒子を用いることで、画像品質および耐久性の向上と安定性を上記したような副作用なく両立させることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有した不定形トナーであって、少なくとも外添剤として平均1次粒子径(ピーク値)が15～30nmの範囲にあり、かつ15nm未満(A)と15～30nm(B)と30nmより大(C)の個数比が $B/A > 4$ かつ $B/C > 4$ であるシリカをトナー母粒子に対して0.3～3.0wt%含有することを特徴とするトナーに関する。

【0008】 上記構成とすることにより、クリーニングブレードと感光体との接触部において、適度な制止層形成が行われ、クリーニング性が向上する。また、感光体のみならず、中間転写ベルトやベルト感光体であっても同様な効果をもたらす。

【0009】 また、本発明のトナーは、上記シリカによりトナー間距離が適度に保持されるスパーサー効果を有し、かつトナー表面に均一に付着するため、トナー間凝集力、部材などとの付着性が低減し、特に転写時の中抜け品質が向上する。

【0010】 これらに加えて、耐ストレス性の向上(外的応圧力、トナー表面状態変化に強く、耐久性が良好)も図れる。

【0011】 本発明のトナーは、少なくともバインダー樹脂、および着色剤から構成されている。バインダー樹脂としては、トナー構成用バインダー樹脂として使用される熱可塑性樹脂を用いることができるが、本発明においては、ガラス転移点が50～70℃、軟化点が80～160℃である樹脂を用いることが好ましい。

【0012】 特に、フルカラートナーを目的とするとき

は、ガラス転移点50～75℃、軟化点80～120℃である樹脂を使用するのがよい。

【0013】また、オイルレス定着用トナーを目的とするときは、ガラス定着用50～75℃、軟化点80～160℃である樹脂を使用するのがよい。

【0014】磁性トナーを目的とするときは、ガラス定着用50～75℃、軟化点80～150℃である樹脂を使用するのがよい。

【0015】トナーバインダー樹脂成分としては、より好ましくは、上記特性を有し、酸価2～50KOHmg/g、好ましくは3～30KOHmg/gのポリエステル系樹脂を使用する。このような酸価を有するポリエステル系樹脂を用いることによって、カーボンブラックを含む各種顔料や荷電制御剤の分散性を向上させるとともに、十分な帯電量を有するトナーとすることができる。酸価が2KOHmg/gより小さくなると上述した効果が小さくなり、また酸価が50KOHmg/gより大きくなると環境変動、特に湿度変動に対するトナー帯電量の安定性が損なわれる。

【0016】ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させることにより得られたポリエステル樹脂が使用可能である。

【0017】多価アルコール成分のうち2価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0018】3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0019】また、多価カルボン酸成分のうち2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル

酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物あるいは低級アルキルエステルが挙げられる。

【0020】3価以上のカルボン酸成分としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール二量体酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0021】また、本発明においてはポリエステル系樹脂として、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、これら両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびスチレン系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られた樹脂も好適に使用可能である。なお、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとは、換言すれば、縮重合反応およびラジカル重合反応の両反応に使用し得るモノマーである。即ち、縮重合反応し得るカルボキシ基とラジカル重合反応し得るビニル基を有するモノマーであり、例えばフマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0022】ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては、上述した多価アルコール成分および多価カルボン酸成分が挙げられる。

【0023】また、ビニル系樹脂の原料モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tret-ブチルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレンまたはスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、

メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類;アクリル酸メチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類;アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸;アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。ビニル系樹脂の原料モノマーを重合させる際の重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。

【0024】本発明において、特にオイルレス定着用トナーとしての定着性を向上させ且つ耐オフセット性を向上させるため、あるいは、透光性を必要とするフルカラートナーにおいて画像の光沢性を制御する為にポリエステル系樹脂として軟化点の異なる2種類のポリエステル系樹脂を使用することが好ましい。オイルレス定着用トナーにおいて定着性を向上させるために軟化点が95～120℃の第1ポリエステル系樹脂を使用し、耐オフセット性を向上させるために軟化点が130～160℃の第2ポリエステル系樹脂を使用する。この場合に第1ポリエステル樹脂の軟化点が95℃より低くなると耐オフセット性が低下したりドットの再現性が低下し、120℃より高いと定着性向上の効果が不十分となる。また第2ポリエステル系樹脂の軟化点が130℃より低いと耐オフセット性向上の効果が不十分となり、160℃より高くなると定着性が低下する。このような観点からより好ましい第1ポリエステル系樹脂の軟化点は100～115℃で、第2ポリエステル系樹脂の軟化点は135～155℃である。また第1および第2ポリエステル系樹脂のガラス転移点は50～75℃、好ましくは55～70℃とすること望ましい。これはガラス転移点が低いとトナーの耐熱性が不十分となり、また高すぎると製造時の粉碎性が低下し生産効率が低くなるためである。

【0025】第1ポリエステル系樹脂としては、上述し

た多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させて得られたポリエステル樹脂、特に多価アルコール成分としてビスフェノールAアルキレンオキシド付加物を主成分とし、多価カルボン酸成分としてテレフタル酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸、ベンセントリカルボン酸のみからなる群より選択される少なくとも1種を主成分として用いて得られたポリエステル樹脂が好ましい。

【0026】また、第2ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、両方の樹脂の原料モノマーと反応する両反応性モノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびビニル系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られたポリエステル系樹脂がワックスの分散性、トナーの強靱性、定着性、耐オフセット性を向上させる観点から好ましい。第2ポリエステル系樹脂中のビニル系樹脂の含有量は5～40重量%、好ましくは10～35重量%とする。これはビニル系樹脂の含有量が5重量%より低いとトナーの定着強度が低下し、40重量%を超えると耐オフセット性やトナーの強靱性の低下、負の帯電レベルの低下等が生じ易くなる。また、トナーにワックスを含有させた場合にはビニル系樹脂の含有量が5重量%より低いとポリエチレンワックスの分散性が低下し、40重量%を超えるとポリプロピレンワックスの分散性が低下する傾向がある。

【0027】第1ポリエステル系樹脂と第2ポリエステル系樹脂との重量比は7:3～2:8、好ましくは6:4～3:7とすることが好ましい。第1ポリエステル系樹脂と第2ポリエステル系樹脂とをこのような範囲で使用するにより、トナーとして定着時のつぶれによる広がり小さくドット再現性に優れており、さらに低温定着性に優れ低速および高速の画像形成装置においても優れた定着性を確保することができる。また、両面画像形成時(定着機を2度通過時)にも優れたドット再現性を維持することができる。第1ポリエステル系樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、低温定着性が不十分となり幅広い定着性を確保できなくなる。また、第2ポリエステル系樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、耐オフセット性が低下するとともに定着時のトナーのつぶれが大きくなりドット再現性が低下する傾向がある。

【0028】透光性が要求されるフルカラーは従来、分子量分布のシャープなシャープメルトタイプの樹脂が使用され、このような樹脂を使用することにより、光沢のあるビクトリアル画像が再現された。しかしながら、近年、通常のオフィスカラー等においては、光沢度を落とした画像が要求されるケースも出てきている。このような要求に対しては、例えば、樹脂の分子量分布を高分子側に広げることにより達成できる。また、その具体的方策の一つとして分子量の異なる2種以上組み合わせ用

いることにより達成でき、最終的に組み合わせる樹脂物性が、ガラス転移温度50～75℃、軟化点80～120℃、数平均分子量2500～30000および重量平均分子量/数平均分子量が2～20であれば好適に使用できる。光沢度を落として使用する場合には、重量平均分子量/数平均分子量の値を4以上に設定し、溶融粘度曲線を傾かせることにより、定着温度に対する光沢度制御領域を広げることが可能となる。

【0029】その他、特にフルカラートナーにおいては、エポキシ系樹脂も好適に使用できる。本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの重縮合物などが好適に使用できる。例えば、エポミックR362、R364、R365、R367、R369(以上 三井石油化学工業社製)、エポトートYD-011、YD-012、YD-014、YD-904、YD-017(以上 東都化成社製)、エビコート1002、1004、1007(以上 シエル化学社製)等、市販のものも使用できる。

【0030】なお、本発明において樹脂の軟化点はフローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で1cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。ガラス転移点は示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20～120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。酸価は、10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標定されたN/10水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。また分子量(数平均分子量、重量平均分子量)はゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)法を用いてスチレン換算により算出した値を示している。

【0031】さらに、本発明のトナーには耐オフセット性等の特性を向上させるためにワックスを含有させてもよい。このようなワックスとしてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、サゾールワックス、モンタン系エステルワックス、フィッシャー・トロプシュワックス等を挙げることができる。このようにトナーにワックスを含有させる場合は、その含有量をバインダー樹脂100重量部に対して0.5～5重量部とすることがフィルミング等の問題を生じることなく添加による効果を得る上で好ましい。

【0032】なお、耐オフセット性向上の観点からポリプロピレンワックスを含有させることが好ましく、またスミア性(自動原稿送り時あるいは両面複写時に片面に

既に画像が形成された用紙の紙送りの際にローラで画像が擦られて画像ににじみや汚れ等の画質低下を起こす現象)を向上させる観点からはポリエチレンワックスを含有させることが好ましい。上述した観点から特に好ましいポリプロピレンワックスは160℃における溶融粘度が50～300cps、軟化点が130～160℃および酸価が1～20KOHmg/gであるポリプロピレンワックスであり、また特に好ましいポリエチレンワックスは、160℃における溶融粘度が1000～8000cpsおよび軟化点が130～150℃であるポリエチレンワックスである。即ち、上記溶融粘度、軟化点および酸価を有するポリプロピレンワックスは上記バインダー樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく耐オフセット性の向上を達成することができる。特にポリエステル樹脂をバインダー樹脂として使用する場合には、酸化型ワックスを使用することが好ましい。

【0033】酸化型ワックスとしては、ポリオレフィン系の酸化型ワックス、カルナバワックス、モンタワックス、ライスワックス、フィッシャー・トロプシュワックスが挙げられる。

【0034】ポリオレフィン系ワックスであるポリプロピレン系ワックスとしては、低分子量のポリプロピレンは硬度が小さい為、トナーの流動性を低下させる欠点を持っており、この欠点を改良する為に、カルボン酸または酸無水物で変性したものが好ましい。特に、低分子量ポリプロピレン系樹脂を(メタ)アクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以上の酸モノマーで変成した変成ポリプロピレン樹脂が好適に使用できる。該変性ポリプロピレンは、例えばポリプロピレン系樹脂に(メタ)アクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以上の酸モノマーを過酸化触媒存在下もしくは無触媒下でグラフトあるいは付加反応することにより得られる。変性ポリプロピレンを使用する場合には、酸価が0.5～30KOHmg/g好ましくは1～20KOHmg/gである。

【0035】上記酸化型ポリプロピレンワックスとしては、市販されているものでは、三洋化成工業社製のビスコール200TS(軟化点140℃、酸価3.5)、ビスコール100TS(軟化点140℃、酸価3.5)、ビスコール110TS(軟化点140℃、酸価3.5)等が使用できる。

【0036】酸化型ポリエチレンとして市販されているものでは、三洋化成工業社製のサンワックスE300(軟化点103.5℃、酸価22)、サンワックスE250P(軟化点103.5℃、酸価19.5)、三井石油化学工業社製のハイワックス4053E(軟化点145℃、酸価25)、405MP(軟化点128℃、酸価1.0)、310MP(軟化点122℃、酸価1.0)、320MP(軟化点114℃、酸価1.0)、210MP(軟化点118℃、酸

価1.0), 220MP(軟化点113℃, 酸価1.0), 220MP(軟化点113℃, 酸価1.0), 4051E(軟化点120℃, 酸価12), 4052E(軟化点115℃, 酸価20), 4202E(軟化点107℃, 酸価17), 2203A(軟化点111℃, 酸価30)等が使用できる。

【0037】カルナバワックスを使用する場合は、微結晶のものが良く、酸価が0.5~10KOHmg/g好ましくは1~6KOHmg/gのものである。

【0038】モンタンワックスは、一般的に鉱物より精製されたモンタン系エステルワックスを指しカルナバワックス同様微結晶であり、酸価が1~20好ましくは3~15である。

【0039】ライスワックスは米ぬかワックスを空気酸化したものであり、酸価が5~30KOHmg/gであることが好ましい。

【0040】フィッシャー・トロプシュワックスは、石炭より合成石油を炭化水素合成法により製造する際、副生するワックスで例えばサゾール社製の商品名「サゾールワックス」として市販されているものである。またこれとは別に天然ガスを出発原料とするフィッシャー・トロプシュワックスも低分子量成分が少なくトナーに用いた場合の耐熱性に優れる為、好適に使用できる。

【0041】フィッシャー・トロプシュワックスの酸価としては、0.5~30KOHmg/gの物が使用でき、サゾールワックスの中では、特に酸価が3~30KOHmg/gを有する酸化タイプのもの(商品名、サゾールワックスA1、A2等)が好適に使用できる。また、上記溶解粘度および軟化点を有するポリエチレンワックスも上記バインダー樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく定着画像表面の摩擦係数を低減させてスミア性の向上を達成することができる。なお、ワックスの溶解粘度はブルックフィールド型粘度計により測定した。

【0042】また、フルカラートナー用の着色剤としては、公知の顔料及び染料が使用される。例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ピグメント・イエロー185、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を挙げることができる。また、黒トナーには、各種カーボンブラック、活性炭、チタンブラックに加えて、着

色剤の一部または全部を磁性体と置き換えることができる。このような磁性体としては、例えば、フェライト、マグネタイト、鉄等、公知の磁性体微粒子が使用可能である。磁性粒子の平均粒径は製造時における分散性を得る意味において、好ましくは1 μ m以下特に0.5 μ m以下が好ましい。非磁性トナーとしての特性を持たせつつ、飛散防止等の観点で添加する場合は、その添加量はバインダー樹脂100重量部に対して0.5~10重量部、好ましくは0.5~8重量部、より好ましくは1~5重量部である。添加量が10重量部を超えるとトナーに対する現像剤担持体(マグネットローラ内蔵)の磁気的拘束力が強くなって現像性が低下する。

【0043】また、磁性トナーとして使用する場合は、バインダー樹脂100重量部に対して磁性体を20重量部から60重量部が好ましい。添加量が20重量部以下では、トナー飛散が増加する傾向にあり、60重量部を超えるとトナー帯電量が安定的に確保できず、画像品質の低下を引き起こす。

【0044】本発明のトナーには、目的に応じて帯電制御剤や離型剤等の添加剤を結着樹脂中に添加して用いることができる。例えば、帯電制御剤としては、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体の如き高分子酸、第4級アクモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等を添加することができる。本発明のトナーには、必要に応じて磁性粉等を添加するようにしてもよい。

【0045】本発明のトナーは、上記したバインダー樹脂、着色剤、その他所望の添加剤を、従来の方法で混合、混練、粉碎、分級し、所望の粒径を有する粒子を得る。

【0046】粒径としては4~10 μ m、好ましくは5~9 μ mである。この段階で得られる粒子は瞬間加熱処理された後でも、その粒径分布はほとんど変わらない。

【0047】粉碎工程で使用する粉碎装置として、被粉碎粒子表面の凸部を滑らかにできる粉碎装置を用いることもできる。このような装置として、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)、クリプトロンシステム(川崎重工業社製)等を挙げることができる。また、同様に分級工程で使用する分級装置としてティープレックス型分級機(ホソカワ社製)等を挙げることができる。また、本発明ではハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロンコスモスシリーズ(川崎重工業社製)、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)等の高速気流中衝撃法を応用した表面改質装置、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、メカノミル(岡田精工社製)等の乾式メカノケミカル法を応用した表面改質装置を適宜、組み合わせて使用できる。

【0048】本発明においては、粉碎法により得られる

不定形トナーについて述べたが、形状を変形させた湿式の重合トナーや乳化分散トナー等についても同様に適用できる。

【0049】本発明のトナーは、以上のように得られた不定形トナー粒子(母粒子)に流動性調整剤として各種有機/無機微粒子を添加する。無機微粒子としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ペントナイト等の各種被磁性無機微粒子を単独であるいは組み合わせる用いることができる。特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等の無機微粒子においては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤、さらにフッ素シランカップリング剤、またはフッ素系シリコーンオイル、さらにアミノ基や第4級アルミニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコーンオイル等の処理剤で公知の方法で表面処理されていることが好ましい。

【0050】有機微粒子としては、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、(メタ)アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種有機微粒子を用いることもできる。この有機微粒子はクリーニング助剤としての機能も有する。

【0051】上記微粒子の中でも、無機微粒子、特にシリカが好ましい。さらに好ましくは、平均1次粒子径(ピーク値)が15~30nmの範囲にあり、かつ15nm未満以下(A)と15~30nm(B)と30nmより大(C)の個数比が $B/A > 4$ かつ $B/C > 4$ である無機微粒子、より好ましくは、平均1次粒子径(ピーク値)が18~25nmの範囲にあり、かつ15nm未満(A)と15~30nm(B)と30nmより大(C)の個数比が $B/A > 4$ かつ $B/C > 4$ である無機微粒子である。なお、さらに好ましくは平均1次粒子径(ピーク値)が18~25nmの範囲にあり、かつ15nm未満(A)と15~30nm(B)と30nmより大(C)の個数比が $B/A > 6$ かつ $B/C > 6$ である無機微粒子である。

【0052】添加量としては、トナー母粒子に対して0.3~3.0wt%の範囲で適宜調整する。

【0053】なお、無機微粒子の粒子径は、粒子の電子顕微鏡写真を取り、3000~5000個の粒子の直径の分布を取り、各粒子の直径の算術平均を平均1次粒子径としている。

【0054】本発明のトナーには、必要に応じてさらに平均1次粒子径が15nmより小さい粒径分布のシャープな小粒径の無機微粒子、好ましくはシリカやチタニア等を加えてもよいし、平均1次粒子径が100nm以上の大粒径無機微粒子、例えば添加してもよい。小粒径粒子の添加により、流動性を高めたり、トナー表面の被覆を効率よく行うことができるなどの効果が、そして大粒径の添加により、トナー付着しているより小さい無機微粒子の付着状態を変化させにくくするなどの効果がある。具体的には平均1次粒子径が100nm以上のチタニア系化合物の添加により、クリーニング性、帯電安定性をより確実に高めることができる。このように平均粒径の異なる2種類あるいは3種類の外添剤を加えると、その外添剤およびその粒径に応じた個別の機能を加算的に負荷することを実行できる。

【0055】このように、平均1次粒子径15nm以下の外添剤または平均1次粒子径が100nm以上の外添剤を添加する場合、すなわち、平均1次粒子径の異なる2種類の外添剤を添加する場合は、本発明で使用する平均1次粒子径15~30nmの範囲にある外添剤を、外添剤合計の少なくとも、20重量%以上、好ましくは40重量%以上添加するようにする。平均1次粒子径15nm以下の外添剤および平均1次粒子径が100nm以上の外添剤を添加する場合、すなわち、平均1次粒子径の異なる3種類の外添剤を添加する場合は、本発明で使用する平均1次粒子径15~30nmの範囲にある外添剤を、外添剤合計の少なくとも、5重量%以上、好ましくは15%以上添加するようにする。

【0056】以上のようにして得られるトナーは、現像装置がトナー規制ブレードと現像スリーブとの圧接部を通過させることによりトナーの帯電が行われる1成分現像方式を採用していても、またはキャリアとの摩擦によりトナーの帯電が行われる2成分現像方式を採用していても有効に使用され得る。一般に、トナー粒子にかかるストレスは2成分現像方式より1成分現像方式の方が大きいので、1成分現像方式で使用されるトナーは、2成分現像方式で使用されるトナー以上に耐ストレス性が要求される。また、現像の方法は接触現像、非接触現像いずれの場合にも好適に使用できる。

【0057】本発明のトナーは、近年要求の高い、高画質、低消費(色材高充填型)、省エネルギー定着方式に適した低軟化点のバインダー樹脂を主成分とし、色材部数を高充填した小粒径トナーにおいても、トナー担持体(キャリア、現像スリーブ、現像ローラー等)、感光体、

転写部材に対する付着性に対する等からの移動性に優れるため、流動性に優れ、帯電の均一性が向上され、長期に渡って安定した耐久特性を有する。

【0058】

【樹脂の製造例】(ポリエステル樹脂A、Bの製造例)温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、および窒素導入管を取り付けたガス製4つ口フラスコに、表1に示すモル比でアルコール成分および酸成分を重合開始剤(ジブチル錫オキシド)とともに入れた。これをマントルヒーター中において窒素気流下にて、攪拌加熱しながら加熱することにより反応させた。そして、この反応の進行は、酸価を測定することにより追跡した。所定の酸価に達した時点でそれぞれ反応を終了させて室温まで

冷却し、ポリエステル樹脂を得た。得られた各ポリエステル樹脂1mm以下に粗砕したものを以下のトナーの製造で用いた。なお、ここで得られたポリエステル樹脂の物性は、表1に示す通りガラス転移温度(T_g)、軟化点(T_m)、酸価を有する。

【0059】なお、表中、POはポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを、EOはポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、GLはグリセリンを、TPAはテレフタル酸を、TMAはトリメリット酸を、FAはフマル酸を表す。

【0060】

【表1】

ポリエステル 樹脂	アルコール成分		酸成分		T _g (°C)	T _m (°C)	酸価 (KOHmg/g)
	PO	EO	FA	TPA			
A	4.0	6.0		9.0	66.3	109	3.4
B	5.0	5.0	5.0	4.0	60.2	102.3	3.9

【0061】表1に示す各種物性は以下のようにして測定した。

樹脂のガラス転移点T_gの測定

示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10°C/minの条件で20~120°Cの間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。

【0062】樹脂の軟化点T_mの測定

フローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧20kg/cm²、昇温速度6°C/minの条件下で1cm²の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。

【0063】酸価

酸価は、10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のブロムモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標定されたN/10の水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。

【0064】(ポリ、エステル系樹脂H(L体)の製造例)温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸およびフマル酸を重量比82:77:16:32:30に調整して重合開始剤であるジ

ブチル錫オキシドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて220°Cで攪拌しつつ反応させた。得られたポリエステル系樹脂H(L体)の軟化点は110°C、ガラス転移点は60°C、酸価は17.5KOHmg/gであった。

【0065】(ポリエステル系樹脂I(H体)の製造例)スチレンおよび2-エチレンヘキシルアクリレートを重量比17:3.2に調整し、重合開始剤であるジブチル錫オキシドとともに滴下ロートに入れた。一方、温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸、無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸およびアクリル酸を重量比42:11:11:11:8:1に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキシドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、135°Cで攪拌しつつ、滴下ロートよりスチレン等を滴下した後、昇温して230°Cで反応させた。得られたポリエステル系樹脂I(H体)の軟化点は150°C、ガラス転移点は62°C、酸価は24.5KOHmg/gであった。

【0066】(実施例)

顔料マスターバッチの製造

以下、フルカラートナーの製造に使用する顔料は、それぞれ実施例で使用する熱可塑性樹脂とC. I. Pigment Blue15-3とを重量比で7:3の割合で加圧

ニーダーに仕込み、120℃で1時間混練した。冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、顔料含有率30wt%の顔料マスターバッチを得た。

【0067】トナーの製造例

(フルカラートナー)

製造例C-1

樹脂製造例で得られたポリエステル樹脂A 100重量部に対して、C. I. Pigment Blue15-3を4.0重量部含有相当のマスターバッチと荷電制御剤としてサリチル酸の亜鉛錯体(E-84:オリエント化学工業社製)2.0重量部、酸化型低分子量ポリプロピレン(100TS:三洋化成社製;軟化点140℃、酸価3.5)1.0重量部をヘンシェルミキサーで1分混合した後、二軸押出混練機(PCM-30:池貝鉄工社製)の排出部を取り外したものを使用して、熔融混練した後冷却した。得られた混練物を冷却ベルトで冷却した後、フェザーミルで粗粉碎した。その後、機械式粉碎機(KTM:川崎重工業社製)で平均粒径10~12μmまで粉碎し、さらに、ジェット粉碎機(IDS:日本ニューマチック工業社製)で平均粒径6.6μmまで粗粉碎分級した後、微粉分級をロータ型分級機(ティープレックス型分級機タイプ:100ATP:ホソカワミクロン社製)を使用して体積平均粒径7.1μm、体積平均粒径(D)の2倍(2D)

以上の重量%が、0.1%、かつ体積平均粒径の1/3(D/3)以下の個数%が、2.9%のシアントナー粒子(C-1)を得た。

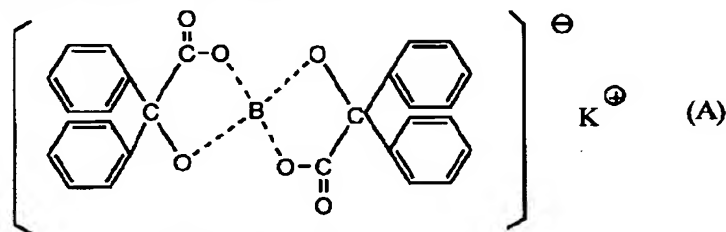
【0068】製造例C-2

樹脂製造例で得られたポリエステル樹脂(樹脂Aと樹脂Bを80:20の割合でブレンドしたもの)を用いた以外はC-1と同様にして、体積平均粒径7.2μm、体積平均粒径(D)の2倍(2D)以上の重量%が、0.1%、かつ体積平均粒径の1/3(D/3)以下の個数%が、3.2%のシアントナー粒子(C-2)を得た。

【0069】製造例Bk-1

ポリエステル樹脂H(L体)を40重量部、ポリエステル系重量部I(H体)を60重量部、ポリエチレンワックス(800P:三井石油化学工業社製;160℃における熔融粘度5400cps;軟化点140℃)2重量部、ポリプロピレンワックス(TS-200:三洋化成工業社製;160℃における熔融粘度120cps;軟化点145℃;酸価3.5KOHmg/g)2重量部、酸性カーボンブラック(モーガルL;キャボット社製;pH2.6;平均1次粒径24nm)8重量部および下記式で示される負荷電制御剤2重量部;

【化1】



をヘンシェルミキサーで十分混合し、二軸押出混練機で熔融混練後、冷却し、その後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェット粉碎機で微粉碎した後、分級して体積平均粒径7.2μm、体積平均粒径(D)の2倍(2D)以上の重量%が、0.1%、かつ体積平均粒径の1/3(D/3)以下の個数%が4.6%のトナー粒子Bk-1を得た。

【0070】(磁性黒トナー)

製造例Bk-2

ポリエステル系樹脂(L体)を40重量部、ポリエステル系樹脂I(H体)を60重量部、ポリエチレンワックス(800P;三井石油化学工業社製;160℃における熔融粘度5400cps;軟化点140℃)2重量部、ポリプロピレンワックス(TS-200;三洋化成工業社製;160℃における熔融粘度120cps;軟化点145℃;酸価3.5KOHmg/g)2重量部、磁性粒子(マグネタイト:EP T-1000:戸田工業社製)50重量部および負荷電制御剤としてクロム錯体(アイゼンスピロブラックTRH;保土ヶ谷化学工業社製)2重量部ヘンシェルミキサーで十分混合し、二軸押出混練機で熔融混練後、冷却し、

その後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェット粉碎機で微粉碎した後、分級して体積平均粒径7.0μm、体積平均粒径(D)の2倍(2D)以上の重量%が、0.1%、かつ体積平均粒径の1/3(D/3)以下の個数%が、4.5%のトナー粒子Bk-2を得た。

【0071】(バインダー型キャリア)

製造例 キャリア-1

ポリエステル系樹脂(花王社製:NE-1110)100重量部、磁性粒子(マグネタイト:EP T-1000:戸田工業社製)700重量部およびカーボンブラック(モーガルL;キャボット社製)2重量部をヘンシェルミキサーで十分混合し、二軸押出混練機でシリンダ部180℃、シリンダヘッド部170℃に設定し、熔融混練した。この混練物を冷却し、その後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェット粉碎機で微粉碎、分級してキャリア粒子を得た。この際、微粉碎ならびに分級条件を変えることにより、体積平均粒径45μmのキャリア粒子キャリア-1を得た。

【0072】(コートキャリア)

製造例 キャリア-2

攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置を備えた容量500mlのフラスコにメチルエチルケトン100重量部仕込んだ。窒素雰囲気下80℃でメチルメタクリレート36.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5.1重量部、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン58.2重量部および1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)1重量部を、メチルエチルケトン100重量部に溶解させて得られた溶液を2時間にわたり反応器中に滴下し、5時間熟成させた。

【0073】得られた樹脂に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト(IPDI/TMP系:NCO%=6.1%)をOH/NCOモル比率が1/1となるように調整した後、メチルエチルケトンで希釈して固定比3重量%であるコート樹脂溶液を調整した。

【0074】コア材として焼成フェライト粉F-300(体積平均粒径:50 μ m、パウダーテック社製)を用い、上記コート樹脂溶液をコア材に対する被覆樹脂量が1.5重量%になるようにスピラコーター(岡田精工社製)により塗布・乾燥した。

【0075】得られたキャリアを熱風循環式オーブン中にて160℃で1時間放置して焼成した。冷却後、フェライト粉バルクを目開き106 μ mと75 μ mのスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振とう器を用いて解砕し、キャリア-2(体積平均粒径47 μ m)を得た。

【0076】なお、トナーの平均粒径、その分布については、コールタマルチサイザーII(コールタカウンタ社製)を用い、アパチャーチューブ径50 μ mで測定した。キャリアの粒径はコールタマルチサイザーII(コールタカウンタ社製)を用い、アパチャーチューブ径150 μ mで測定した。

【0077】無機微粒子1(疎水性シリカ;疎水化度55%、平均1次粒径7nm、TS500;キャボジル社製)無機微粒子2(疎水性シリカ;疎水化度48%、平均1次粒径12nm、R974;日本アエロジル社製)無機微粒子3(疎水性シリカ;疎水化度65%、平均1次粒径35nm、NAX50;日本アエロジル社製)無機微粒子4 AEROSIL 90G(日本アエロジル社製)(シリカ微粒子)をヘキサメチレンジシラザンで表面処理したもの(疎水化度67%、平均1次粒径22nm)。15nm以下(A)と15~30nm(B)と30nm以上(C)の個数比がB/A=8かつB/C=13であった。

【0078】(疎水性酸化チタンの製造例)-無機微粒子5

硫酸法によって水酸化チタンを得、これを洗浄した後、300℃で焼成し、平均1次粒径15nm、(BET比表面積180m²/g)の酸化チタンを得た。この酸化チタン2重量%の割合で水系中で混合攪拌しながら、疎水化剤としてn-ブチルトリメトキシシランを酸化チタン粒子に対して10重量%の割合で添加混合し、混合物を乾燥、解砕してBET比表面積112m²/g、疎水化度55%の疎水性酸化チタン微粒子(無機微粒子5)を得た。

【0079】(疎水性酸化チタンの製造例)-無機微粒子6

硫酸法によって水酸化チタンを得、これを洗浄した後、300℃で焼成し、平均1次粒径21nmの酸化チタンを得た。前記酸化チタンに2重量%の割合で水系中で混合攪拌しながら、疎水化剤としてn-ブチルトリメトキシシランを酸化チタン粒子に対して10重量%の割合で添加混合し、混合物を乾燥、解砕して、疎水化度55%の疎水性酸化チタン微粒子(無機微粒子7)を得た。この無機微粒子7は、平均1次粒径21nmで15nm以下(A)と15~30nm(B)と30nm以上(C)の個数比がB/A=9かつB/C=8であった。

【0080】無機微粒子a 平均1次粒径250nmのルチル型二酸化チタン(KR-380;チタン工業社製)を水系中でn-ブチルトリメトキシシランの表面処理を施し、疎水性二酸化チタン無機微粒子aを得た。

【0081】無機微粒子b <疎水性チタン酸ストロンチウム粒子の製造>

(チタン酸ストロンチウム粒子A)酸化チタンと炭酸ストロンチウムを焼結させ、個数平均粒径250nmのチタン酸ストロンチウム粒子Aを得た。Aに対して塩酸溶液中で炭酸ストロンチウムの溶出処理を施し、洗浄、乾燥させ、チタン酸ストロンチウム粒子A0を得た。A0に乾式法でn-ブチルトリメトキシシランの表面処理を施し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子A1(無機微粒子b)を得た。

【0082】上記製造例と無機微粒子一覧表から表2に示した組み合わせで、それぞれトナーA~Qを得た。表1中に示した無機微粒子の番号は上記した無機微粒子番号を表す。

【0083】

【表2】

	トナー	トナー 母粒子	後処理剤						キャリア
			材料種	添加量	材料種	添加量	材料種	添加量	
実施例1	A	C-1	4	2.0	—	—	—	—	—
実施例2	B	C-1	4	1.5	1	0.5	—	—	—
実施例3	C	C-1	4	1.0	2	0.5	—	—	—
実施例4	D	C-1	4	1.0	2	0.5	5	0.5	—
実施例5	E	C-1	4	0.5	2	0.5	5	0.5	—
実施例6	F	C-1	4	2.0	a	0.5	—	—	—
実施例7	G	C-1	4	1.0	1	0.5	b	0.5	—
実施例8	H	C-1	4	0.5	1	0.5	a	0.5	—
実施例9	I	C-1	4	1.5	5	0.5	—	—	—
実施例10	J	C-2	4	1.0	2	0.5	5	0.5	2
実施例11	K	Bk-1	4	1.0	2	0.5	—	—	—
実施例12	L	Bk-1	4	1.0	2	0.5	—	—	1
実施例13	M	Bk-2	4	1.0	2	0.5	—	—	—
比較例1	N	C-1	1	0.5	—	—	—	—	—
比較例2	O	C-1	3	1.0	2	0.5	—	—	—
比較例3	P	C-1	4	4.0	2	0.5	—	—	—
比較例4	Q	C-1	6	2.0	—	—	—	—	—

【0084】代表として具体的にトナーAの製法を示す。この製法と同様にトナーB～Qを作製した。

【0085】(トナーA)トナー粒子(C-1)100重量部に対して、AEROSIL 90G(日本アエルジル社製)をヘキサメチレンジシラザンで表面処理したもの(平均1次粒子径22nm、疎水化度67%)2.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで(周速40m/sec、120秒間)混合処理し、シアントナー粒子Aを得た。

【0086】以上、実施例1～13、比較例1～4で得られたトナーについて、クリーニング性、中抜け、耐久性について評価を行った。結果を下記表3に示す。

【0087】<評価>

(クリーニング特性1) 1成分方式の場合(実施例1～

9、11、比較例1～4)

フルカラープリンタ「Color PagePro™ PS」(ミノルタ製)にてN/N環境では50枚複写後(初期)評価を行い、L/L環境(低温低温環境)では50枚複写後(初期)および2000枚複写後(耐久後)にそれぞれ感光体上、中間転写体上を目視で評価した。なお、複写は所定のプリントパターンでB/W比が6%の条件で行った。

【0088】(判定基準)

○: フィルミングおよびBSの発生がなく問題がなかった。

△: どちらか片方でフィルミングおよびBSの発生がみられるが、画像上には見えなかった。

×：フィルミングおよびBSの発生があり、画像上でも確認できた。

【0089】(クリーニング特性2) 2成分方式の場合(実施例10、12)

スタータをフルカラーコピー機(CF900:ミノルタ社製)にセットし、画像部が15%の原稿を用いてN/N環境では100枚複写後(初期)評価を行い、L/L環境(低温低湿環境)では100枚複写後(初期)および5万枚耐刷試験し、感光体上のフィルミングおよびBSの発生状況を評価した。

【0090】(判定基準)

○：フィルミングおよびBSの発生がなかった。

△：フィルミングおよびBSの発生があるが、画像上には見えなかった。

×：フィルミングおよびBSの発生があり、画像上でも確認できた。

【0091】(中抜け) 1成分方式の場合(実施例1～9、11、比較例1～4)

トナーの品質評価として、L/L初期(50枚)、耐久後(2000枚)の中抜けを評価した。フルカラープリンタ「Color PageProTM PS」(ミノルタ製)を用いた。

【0092】(判定基準)

○：複写画像上に中抜けの発生はなかった。

△：複写画像上に中抜けが若干発生しているものの、実用上問題はなかった。

×：複写画像上に中抜けが多数発生しており、実用上問

題があった。

【0093】(中抜け) 2成分方式の場合(実施例10、12)

トナーの品質評価として、L/L初期(100枚)、耐久後(5万枚)の中抜けを評価した。フルカラーコピー機(CF900:ミノルタ社製)を用いた。

【0094】(判定基準)

○：複写画像上に中抜けの発生はなかった。

△：複写画像上に中抜けが若干発生しているものの、実用上問題なかった。

×：複写画像上に中抜けが多数発生しており、実用上問題があった。

耐久性(固着—規制部での縦スジ)

【0095】1成分方式の場合(実施例1～9、11、比較例1～4)

フルカラープリンタ「Color PageProTM PS」(ミノルタ製)にてL/L(低湿低温環境)の初期(50枚)および耐久後(2000枚)にそれぞれベタ画像をプリントし、スリーブ上と画像を観察。

【0096】(判定基準)

○：スリーブ上にスジ、ムラの発生はなかった。

△：スリーブ上にスジあるいはムラが若干発生しており、複写画像上にも縦スジの発生やトナーこぼれなど実用上問題があった。

【0097】

【表3】

	トナー	クリーニング性 BS、フィルミング			中抜け		耐久性 固着	
		L/L		N/N	L/L		L/L	
		初期	耐久後	初期	初期	耐久後	初期	耐久後
実施例1	A	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	B	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	C	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	D	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	E	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	F	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	G	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	H	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	I	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	J	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	K	○	○	○	○	○	○	○
実施例12	L	○	○	○	○	○	○	○
実施例13	M	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	N	○	×	○	×	×	○	△
比較例2	O	○	×	○	○	×	○	△
比較例3	P	△	○	×	○	○	○	△
比較例4	Q	×	—	—	×	—	×	—

比較例1：小径シリカ(トナー表面性の変化、クリーニング性)

比較例2：均一性に劣るため、耐久時の項目が×

比較例3：シリカ量が多すぎる(後処理疑似BS、帯電不良)

比較例4：初期からスジが発生、固着のため初期のみ評価

【0098】

【発明の効果】本発明のトナーは、移動性、転写性、耐凝集性に優れ、かつ、クリーニング性に優れ、かつ中抜

け等の生じない優れた画像を形成することができ、耐久性にも優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 筒井 主税

大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 13 号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 中村 稔

大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 13 号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 福田 洋幸

大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 13 号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内